



УДК 504.5: 547.56: 556.53 (470.323 +325)

ОСОБЕННОСТИ ФЕНОЛЬНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ РЕК КУРСКОЙ И БЕЛГОРОДСКОЙ ОБЛАСТЕЙ¹

М.В. Кумани¹

Ю.А. Соловьева²

А.Г. Корнилов³

¹ Курский государственный университет, 305000, Курская область, г. Курск, ул. Радищева, 33
E-mail: kumanim@yandex.ru

² ВНИИ земледелия и защиты почв от эрозии, г. Курск 305021, г. Курск, ул. К. Маркса, 70б

³ Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85
E-mail: kornilov@bsu.edu.ru

Отмечено увеличение концентрации фенолов в реках Центрального Черноземья. В результате обследования водосборов, в большинстве из них не были выявлены точечные источники поступления фенолов в реки. Проанализирована сезонная динамика концентрации фенолов в створах, испытывающих воздействие урбанизированных территорий, и в створах, испытывающих воздействие сельскохозяйственного производства.

Ключевые слова: фенолы, сезонная динамика, диффузные источники, загрязнение.

Фенолы входят в разработанный странами ООН перечень приоритетных веществ, загрязняющих биосферу, и относятся к широко распространенным ароматическим веществам водной среды и донных отложений. Токсичность фенолов зависит от строения, положения и количества радикалов, от растворимости в воде и жирах. Многоатомные фенолы при длительном поступлении в организм человека нарушают ферментативные процессы. Одноатомные фенолы способны быстро окисляться, и в результате этого они ухудшают кислородный режим в природных водоемах. Рыбохозяйственная предельно допустимая концентрация (ПДК) фенолов составляет 0.001 мг/л, лимитирующий признак вредности – рыбохозяйственный.

Считается что фенолы, активно используемые в химической, деревообрабатывающей, фармацевтической, кожевенной и др. промышленности, поступают в реки извне и являются исключительно техногенными загрязнителями водной среды. Однако в последние годы в Курской (и других областях Центрального Черноземья) наблюдается тенденция увеличения концентрации фенолов в реках, особенно в малых. Если, например, в 80-е годы XX века фенолы в большинстве случаев не обнаруживались в реках Курской области, а в очень редких случаях их концентрация составляла 1, максимум 2 ПДК, то сейчас фенолы присутствуют практически во всех реках (особенно малых) и их концентрация может составлять 1.5-15 ПДК в летний период.

В результате исследований содержания фенолов в реках Курской области, проводившихся Территориальным центром «Курскгеомониторинг» в 2006 году (пробы отбирались в фоновых и контрольных створах для Курска и на реке Псел ежемесячно, в створах на реках Виногробль (устье), Свапа (Михайловка), Сейм (Льгов, Рьльск, Теткино) – 6 раз в год, Оскол (Бараново, Никольское, Федосеевка), Геросим – 4 раза в год, было выявлено, что в фоновом для г. Курска створе, расположенном на реке Сейм (Лебяжье) фенолы отсутствуют. В фоновом створе на Тускари выше Курска (Щетинка) содержание фенолов не превышает ПДК (составляет 0.0005 мг/л). В сточных водах с очистных сооружений ВКХ г. Курска (сброс этих вод осуществляется в реку в Сейм) ПДК по фенолам превышает в 13 раз. В створе на реке Сейм, расположенном ниже Курска (Анахино), ПДК по фенолам превышает в 3.5 раза. Таким образом, Сейм

¹ Выполнено при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. Госконтракт № 02.740.11.0675



подвергается фенольному загрязнению на территории г. Курска в результате сбросов с очистных сооружений и стока загрязняющих веществ с урбанизированной территории. Ниже по течению реки происходит значительное разбавление фенолов, их окисление и разложение. Поэтому в створах, расположенных на Сейме ниже Курска (Льгов, Рыльск, Теткино), фенолы уже не обнаруживаются. Практически полное отсутствие фенолов характерно для рек Псёл и Свапа. Аналогичную закономерность можно проследить на примере некоторых рек Белгородской области по данным ФГУ «Управление эксплуатации Белгородского водохранилища», например, в р. Северский Донец, принимающей сточные воды с территории крупного промышленного центра – г. Белгорода, либо непосредственно с ливневыми стоками, в т.ч. через городской приток – р. Везёлка (контрольный створ «Болховец»), либо после городских БОС по реке Разуменка. Концентрации фенолов в р. Разуменка регистрировались, в основном, в пределах 0.0038–0.007 мг/л, в Болховце – 0.001–0.003. Ниже, в Северском Донце на верхнем бьефе Белгородского водохранилища концентрации фенолов составляют 0.001–0.004 мг/л (в среднем 0.0027), а в нижнем бьефе – 0.001–0.005 (в среднем 0.0028). Далее в конце незарегулированного участка у с. Таволжанка средние значения 0.0009 мг/л при максимумах до 0.001–0.002. В р. Оскол по Белгородской области у с. Федосеевка содержание фенола составляет, в среднем, 0.0007 мг/л при редких максимумах 0.002–0.005, а ниже, у с. Двучное – в среднем 0.0006, при максимумах до 0.001–0.002. Таким образом, относительно большие и средние реки в силу их хорошей аэрации, большой водности, способности к самовосстановлению, справляются с антропогенным фенольным загрязнением [1].

Совсем по-другому складывается ситуация с малыми реками, водосбор которых полностью расположен в пределах агроландшафтов. В реке Виногробль, впадающей в Тускарь, ПДК по фенолам в устье превышает более чем в 3 раза. В результате отбора проб, произведенного на реках бассейна Дона, обнаружилось, что на реке Оскол в пунктах гидрохимических наблюдений в с. Бараново, с. Никольское (выше Старооскольского водохранилища) и ниже водохранилища в с. Федосеевка, наблюдается превышение ПДК по фенолам в 1.7–2 раза. Старооскольское водохранилище, которое должно служить барьером для фенолов, усиливая процессы их фотохимического разложения за счёт большой площади поверхности, не справляется с возникшей фенольной нагрузкой [2]. В реке Геросим, впадающей в Оскол, ПДК по фенолам превышает иногда ещё более значительно.

Данные наблюдений Гидрометфонда и ТЦ «Курскгеомониторинг» за 2002–2008 годы показывают, что в целом малые реки бассейна Дона на территории Курской области в большей степени подвержены фенольному загрязнению, чем реки бассейна Днепра. В пределах Курской области находятся истоки и верхнее течение рек Тим, Кшень, Олым и Оскол. Эти реки, со своими ещё меньшими по длине притоками, не принимают сточных вод предприятий. Таким образом, техногенные фенолы не поступают в их воды. В Белгородской области также эпизодически наблюдаются относительно высокие концентрации фенола на реках, не связанных с крупными промышленными центрами: рр. Топлинка, Волчья, Уды, Лопань, Харьков, Потудань, Ворсклица (до 0.001–0.006).

Участившиеся в последние годы случаи значительного превышения в малых реках ЦЧР ПДК фенолов при отсутствии их точечных сбросов, дают основание для исследования водосборов этих рек и установления источников загрязнения. В результате исследования водосборов малых рек, испытывающих фенольное загрязнение, было выяснено, что доля пашни на их водосборах составляет значительную долю (60–80%), а в их поймах происходит выпас скота. Реки перенасыщены органическими и биогенными соединениями. Как следствие, в вегетационный период в них интенсивно развивается водная растительность. Вышеперечисленные характеристики малых рек агроландшафтов указывают на их значительное антропогенное эвтрофирование [3]. Таким образом, фенолы в этих реках могут образовываться в результате внутриводоемных биохимических процессов [4]. Такая картина, как это видно из приведенных в данной статье данных, характерна для верховий многих рек Центрального Черноземья: их воды содержат большое количество органики, которая при разложении загрязняет водо-

емы и водотоки фенолами. Как следствие, отдельные участки водотоков находятся в состоянии, не соответствующем «региональной норме», они трансформированы под воздействием этих загрязнений [4].

Можно предположить, что фенольные соединения, образующиеся из различных предшественников природного и антропогенного происхождения, могут служить индикаторами интенсивности вторичного загрязнения водных экосистем, что отчасти показано ниже.

Сезонная динамика концентраций фенолов вышеупомянутых статистических данных рассматривалась нами как в пунктах и створах рек, испытывающих влияние урбанизированных территорий и очистных сооружений, так и в пунктах и створах рек агроландшафтов. В результате было выявлено, что в створах рек, испытывающих влияние урбанизированных территорий и очистных сооружений, сезонная специфика содержания фенолов отсутствует. Пики концентраций фенолов наблюдались в разные гидрологические сезоны года и были обусловлены внешними источниками – сбросами с очистных сооружений и стоком загрязняющих веществ с урбанизированных территорий.

В результате наших исследований, проводившихся в 2005–2007 гг. в верховьях малых реках агроландшафтов (пробы отбирались на реках Виногробль, Оскол, Кшень, Геросим, ежемесячно), выявлена сезонная динамика хода концентраций соединений фенольного ряда (рис. 1). Причем в летний и зимний периоды часто наблюдалось превышение их ПДК.

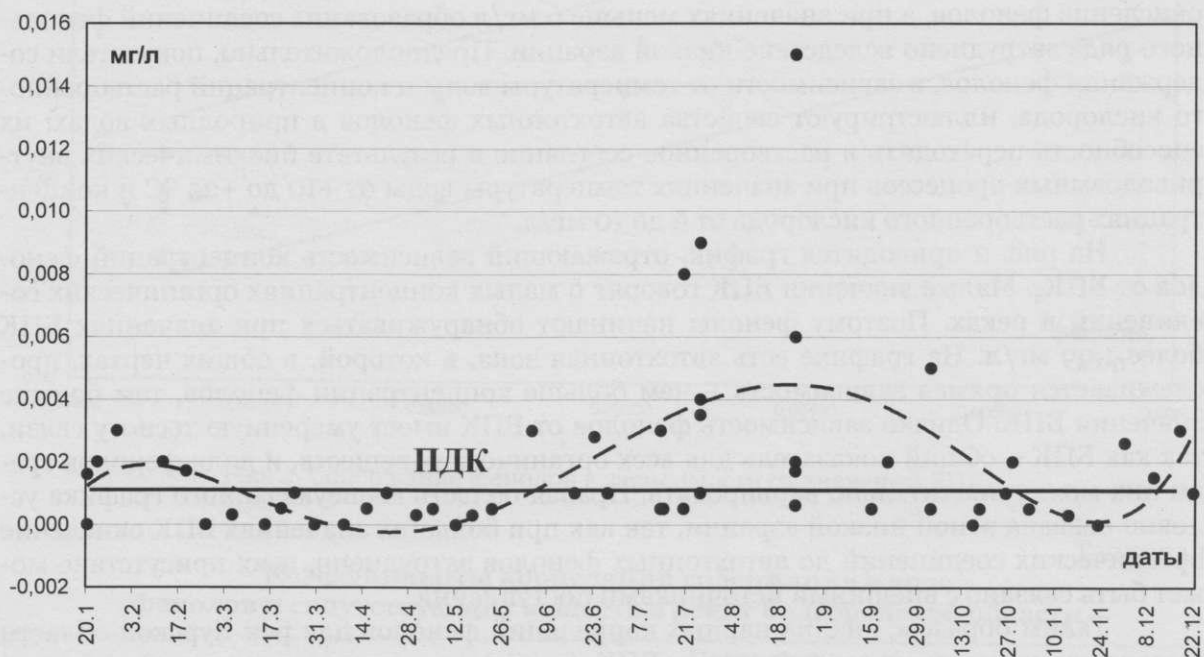


Рис. 1. Содержание фенолов по сезонам года в реках агроландшафтов

Летний пик концентраций связан с повышением температуры воды и активизацией процессов образования соединений фенольного ряда при разложении органического вещества различного происхождения, несмотря на то, что с ростом температуры идёт обратный процесс – увеличивается скорость распада фенолов. Зимние пики концентраций, возможно, обуславливаются ингибированием процессов микробиологической деградации фенолов, а также тем, что разложение других ароматических соединений могло приостановиться на стадии фенолов. В весенний и осенний период, при отсутствии выраженного антропогенного воздействия, чаще всего наблюдается снижение концентраций фенолов в воде.

Фенолы, образующиеся в результате биохимических процессов в водоемах, можно условно назвать автохтонными. Эти фенолы должны иметь взаимосвязи с раз-



личными веществами и показателями, которые должны дать понять, при каких условиях осуществляется их образование. Для этого в исследуемых пробах, бравшихся в реках агроландшафтов, определялись не только фенолы, но и другие органические и биогенные вещества и показатели (нитраты, нитриты, аммонийный азот, температура воды, растворенный кислород, БПК₅, ХПК, нефтепродукты). По полученным данным были построены графики, показывающие зависимость содержания фенолов от значений концентрации различных веществ и других показателей. По одной из осей откладывались значения концентрации фенолов, по другой – соответствующие им значения показателей или концентраций сопутствующих веществ. Кроме того, для каждого наблюдаемого вещества был проведен анализ парных корреляций с фенолами.

Наибольшее количество случаев обнаружения фенолов отмечается при температурах воды +20-25°C, что указывает на летний пик концентраций фенолов в реках агроландшафтов. Предполагается, что при значениях температуры выше +25°C фенолы не обнаруживаются, так как активизируются процессы их разложения до воды и углекислого газа, хотя необходимо отметить, что реки региона исследования редко прогреваются в летний период до более высоких температур. При значениях меньше +10°C фенолов тоже крайне мало, т.е. интенсивного образования соединений фенольного ряда не происходит.

Связь с содержанием кислорода почти такая же, как и с температурой воды: фенолы обнаружены преимущественно при содержании кислорода от 6 до 10 мг/л. При содержании растворенного кислорода более 10 мг/л происходит интенсивное окисление фенолов, а при значениях меньше 6 мг/л образование соединений фенольного ряда затруднено вследствие низкой аэрации. Предположительно, показатели содержания фенолов, в зависимости от температуры воды и концентраций растворенного кислорода, иллюстрируют свойства автохтонных фенолов в природных водах: их способность переходить в растворенное состояние в результате биохимических внутриводоемных процессов при значениях температуры воды от +10 до +25 °C и концентрациях растворенного кислорода от 6 до 10 мг/л.

На рис. 2 приводится график, отражающий зависимость концентраций фенолов от БПК₅. Малые значения БПК говорят о малых концентрациях органических соединений в реках. Поэтому фенолы начинают обнаруживаться при значениях БПК более 1.09 мг/л. На графике есть автохтонная зона, в которой, в общих чертах, прослеживается прямая зависимость – чем больше концентрации фенолов, тем больше значения БПК. Однако зависимость фенолов от БПК имеет умеренную тесноту связи, так как БПК – общий показатель для всех органических веществ, и доля фенолов среди них может значительно варьировать. Правая область вышеуказанного графика условно названа зоной низкой аэрации, так как при больших значениях БПК окисление органических соединений до автохтонных фенолов затруднено, и их присутствие может быть связано с внешними источниками поступления.

Таким образом, анализ парных корреляций фенолов для рек Курской области выявил зависимость их содержания от БПК₅ (коэффициент корреляции 0.4) и нитратного азота (коэффициент корреляции 0.63). Связь с нитратным азотом указывает на схожие условия аэрации, благоприятные для образования как нитратов, так и фенолов. При этом сезонная динамика нитратов не повторяет сезонную динамику фенолов, так как эти химические вещества образуются в результате различных внутриводоемных процессов.

В ряде случаев схожие результаты наблюдаются для рек Белгородской области, хотя есть реки и с альтернативными тенденциями (табл. 1).

В таблице представлены разные типы рек Белгородской области: р. Ворскла, преимущественно без крупных предприятий в водосборном бассейне (за исключением Яковлевского рудника), р. Северский Донец, зарегулированная в черте г. Белгорода и Белгородским водохранилищем, р. Оскол, протекающая через крупный населенный пункт – г. Старый Оскол, ряд более маленьких рек, имеющих официальные посты наблюдения.



Четкие функциональные зависимости содержания фенолов от концентрации растворенного кислорода, температуры воды, значений БПК в результате анализа данных по всей совокупности рек Белгородской области получены не были. Но для ряда рек, имеющих значительную сельскохозяйственную (р. Ворскла), а также наряду с сельскохозяйственной, населенческую нагрузку (р. Северский Донец), прослеживается связь концентрации фенолов с некоторыми веществами и показателями аналогично рекам Курской области.

Таким образом, рассмотренные данные загрязнения «малых рек агроландшафтов» и сезонный ход концентраций фенолов на этих реках указывают на значительную долю содержания соединений фенольного ряда автохтонного происхождения, что должно учитываться при подборе мероприятий по оздоровлению малых рек (сокращение диффузного стока, организация оптимального промывного режима, проектирование водоохраных полос и т.п.).

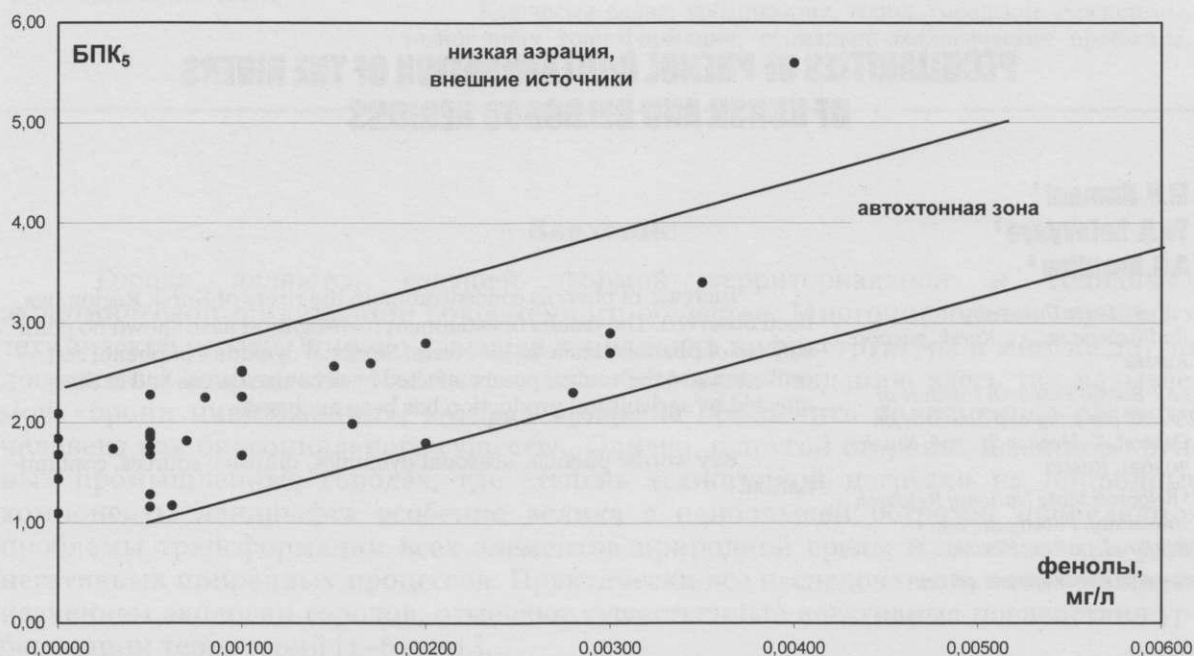


Рис. 2. Содержание фенолов в зависимости от значений БПК₅

Таблица 1

Коэффициенты корреляции содержания в воде фенолов и сопутствующих веществ в реках Белгородской области

Река	Показатели						Взвешенные вещества
	NH_4	NO_3	NO_2	СПАВ	PO_4	БПК ₅	
Ворскла	0.12	0.23	0.26	0.06	0.07	0.38	-0.05
Северский Донец	0.50	0.13	0.28	0.28	0.15	0.45	0.41
Оскол по 2 постам	0.01	0.03	0.08	0.03	-0.07	0.07	0.05
Оскол, пост у с. Федосеевка	0.03	0.03	0.13	0.05	0.09	0.11	0.05
Оскол у с. Двучное	0.04	0.12	-0.20	0.16	0.11	0.19	0.17
Совокупность малых рек Белгородской области	0.17	-0.02	0.11	0.14	0.14	0.10	0.09
Совокупность всех наблюдаемых рек Белгородской области	0.28	0.05	0.35	0.35	0.07	0.25	0.07



Список литературы

1. Соловьева Ю.А. Влияние эрозионных и русловых процессов на фенольное загрязнение рек // Общие и прикладные вопросы эрозионных и русловых процессов. – М: Географический факультет МГУ, 2006. – С. 216–219.
2. Корнилов А.Г., Колмыков С.Н. Дифференциация антропогенной нагрузки и показателей качества воды на примере реки Оскол Белгородской области // Южно-российский вестник геологии, географии и глобальной энергии. – 2006. – № 5. – С. 41–42.
3. Крыленкова Н.Л. Фенолы // Ладожское озеро: прошлое, настоящее, будущее. – СПб.: Наука, 2002. – С. 101–106.
4. Кумани М.В., Соловьева Ю.А. Загрязнение малых рек ЦЧО фенолами и биогенными веществами // Геоэкологические исследования Курской области. – Курск: Изд-о Курского гос. ун-та, 2005. – С. 133–142.

PECULIARITIES OF PHENOL CONTAMINATION OF THE RIVERS OF KURSK AND BELGOROD REGIONS

M.V. Kumani¹
Yu.A. Solovyeva²
A.G. Kornilov³

¹ *Kursk State University
Radiischeva St., 33, Kursk, 305000,
Russia*

² *All-Russia Research Institute of
Arable Farming and Soil Erosion
Control, K. Marksa St., 706, Kursk,
305021, Russia*

³ *Belgorod State National Research
University, Pobedy St., 85,
Belgorod, 308015, Russia*

E-mail: korniliv@bsu.edu.ru

Increase of phenols concentration in the rivers of Kursk Region has been observed. The results of catchment investigation have shown no point sources of phenols intake in the rivers. Seasonal dynamics of phenol concentrations at the control points affected by urbanized areas and at those affected by agricultural production has been analyzed.

Key words: phenols, seasonal dynamics, diffusive sources, contamination.